

09/913736

## 特 許 協 力 条 約

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
〔PCT36条及びPCT規則70〕

REC'D 18 MAY 2001

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 99-F-049PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/00933	国際出願日 (日.月.年) 18.02.00	優先日 (日.月.年) 19.02.99
国際特許分類 (IPC) Int. C1' C02F1/58		
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 5 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☒ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 01.09.00	国際予備審査報告を作成した日 27.04.01	
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  杉江 渉	4 D 9831
電話番号 03-3581-1101 内線 3420		

様式PCT/IPEA/409 (表紙) (1998年7月)



V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	2、6-10、12	有
	請求の範囲	1、3-5、11	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	6-9	有
	請求の範囲	1-5、10-12	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-12	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: JP, 7-39754, A (株式会社荏原製作所) 10. 2月. 1995 (10. 02. 95)  
 文献2: JP, 7-136664, A (西原ネオ工業株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95)  
 文献3: JP, 9-103788, A (タテホ化学工業株式会社) 22. 4月. 1997 (22. 04. 97)  
 文献4: JP, 58-210893, A (三菱工業株式会社) 8. 12月. 1983 (08. 12. 83)  
 文献5: JP, 7-108292, A (フジクリーン工業株式会社) 25. 4月. 1995 (25. 04. 95)

請求の範囲1、3、4、11

請求の範囲1、3、4、11に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1により新規性を有さない。

文献1には、立体網目構造内にリン酸吸着物質であるアパタイトをポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、変性澱粉等のゲル化された水溶性高分子で固定させたリン酸吸着剤及び該リン酸イオン吸着剤を用いた水処理方法が記載されている。

請求の範囲1、3、4、11に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献2、3により進歩性を有さない。

文献2、3記載の技術は、共に、水処理剤を水中に溶出させるという同一の技術課題を有する。石灰等の脱リン剤を脂肪酸エステル等の溶解性結合材で包括固定する文献2記載の発明において、その共通する技術課題を解決するために、脱塩素剤である亜硫酸カルシウムをポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ等の水に可溶のバインダーで包括固定する文献3記載の技術を採用することは、当業者が容易になし得ることである。

請求の範囲2、12

請求の範囲2、12に記載された発明は、文献1及び国際調査報告で引用された文献4により進歩性を有さない。

文献1、4記載の技術は、リン酸含有排水からリン酸を除去するという同一の技術分野に属するから、文献1記載の発明において、磁鉄鉱を担持させたリン酸除去剤を用いる文献4記載の技術を採用することは、当業者が容易になし得ることである。



## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)



VI. ある種の引用文献

1. ある種の公表された文書 (PCT規則70.10)

出願番号 特許番号	公知日 (日. 月. 年)	出願日 (日. 月. 年)	優先日 (有効な優先権の主張) (日. 月. 年)
JP, 11-216479, A	10. 08. 99	02. 02. 98	

2. 書面による開示以外の開示 (PCT規則70.9)

書面による開示以外の開示の種類	書面による開示以外の開示の日付 (日. 月. 年)	書面による開示以外の開示に言及している 書面の日付 (日. 月. 年)





補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

## 第 V. 欄の続き

請求の範囲2、12に記載された発明は、文献2-4により進歩性を有さない。  
文献2記載の発明において、上記請求の範囲2で検討したことに加え、同一技術分野に属する文献4記載の技術を採用することは、当業者が容易になし得ることである。

## 請求の範囲5

請求の範囲5に記載された発明は、文献1から新規性を有さない。  
上記請求の範囲4参照。

請求の範囲5に記載された発明は、文献1-4から進歩性を有さない。  
文献2記載の発明において、上記請求の範囲4で検討したことに加え、水溶性高分子として、文献1に開示されたゲル化されたポリビニルアルコールを採用することは当業者が容易になし得ることである。

## 請求の範囲6、7

カルシウムを高分子固体に包括固定する際に、高分子固体を多層化すること、アルギン酸カルシウム被膜を設けることは、国際調査報告で引用された何れの文献にも記載されておらず、当業者にとって容易になし得ることでもない。

## 請求の範囲8、9

カルシウムを包括固定した高分子固体を、機械的、電磁氣的に揺動させ、リン酸カルシウムの表面付着とカルシウム拡散を制御することは、国際調査報告で引用された何れの文献にも記載されておらず、当業者にとって容易になし得ることでもない。

## 請求の範囲10

請求の範囲10に記載された発明は、文献1-4から進歩性を有さない。  
上記請求の範囲1-5で検討したことに加え、文献2には生成した難溶性の塩を固液分離装置で除去することが記載されている。



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00933

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C02F1/58, 1/28, 3/10Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
WPI (DIALOG) : C02F1/58\*phosphate  
\* (polyvinyl\*alcohol+PVA)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-216479, A (SEIBUTSU KANKYO SYSTEM KOGAKU KENKYUSHO K.K.), 10 August, 1999 (10.08.99), Par. No.[0005] Par. No.[0006], (Family: none)	1, 3-5, 11
Y	JP, 7-136664, A (NISHIHARA NEO KOGYO K.K.), 30 May, 1995 (30.05.95), Par. No.[0006], Par. No. [0015] (Family: none)	1-5, 8-12
Y	JP, 9-103788, A (TATEHO CHEM. IND. CO. LTD.), 22 April, 1997 (22.04.97), Claims 3, 4 (Family: none)	1-5, 8-12
Y	JP, 58-210893, A (MITSUBISHI HEAVY IND. LTD.), 08 December, 1983 (08.12.83), page 2, upper right column, line 13 to page 2, lower right column, line 6 (Family: none)	2-5, 8-12
Y	JP, 7-108292, A (FUJI CLEAN KOGYO K.K.), 25 April, 1995 (25.04.95), Claims 1 to 5 (Family: none)	8, 9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
26 May, 2000 (26.05.00)Date of mailing of the international search report  
13.06.00Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/00933

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-39754, A (EBARA CORPORATION),	1,3-5,11
Y	10 February, 1995 (10.02.95),	2,12
A	Par. Nos. [0009]~[0011] (Family: none)	6,7
A	JP.6-210282,A(Ebara Infilco Co., Ltd.) 2.August.1994(02.08.94), Claims1~3; Par.No.[0010]; Fig.1 (Family: none)	1-12

12. 9. 1

## PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE  
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL  
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

NISHIZAWA, Toshio  
6F, Mani-Building  
37-10, Udagawa-cho  
Shibuya-ku  
Tokyo 150-0042  
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 24 August 2000 (24.08.00)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference 99-F-049PCT			
International application No. PCT/JP00/00933	International filing date (day/month/year) 18 February 2000 (18.02.00)	Priority date (day/month/year) 19 February 1999 (19.02.99)	
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:  
US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:  
CN,EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 24 August 2000 (24.08.00) under No. WO 00/48947

**REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)**

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

**REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))**

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Assistant Commissioner for Patents  
 United States Patent and Trademark  
 Office  
 Box PCT  
 Washington, D.C.20231  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 04 October 2000 (04.10.00)	
<b>International application No.</b> PCT/JP00/00933	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 99-F-049PCT
<b>International filing date</b> (day/month/year) 18 February 2000 (18.02.00)	<b>Priority date</b> (day/month/year) 19 February 1999 (19.02.99)
<b>Applicant</b> MAEKAWA, Takaaki et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
01 September 2000 (01.09.00)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<b>The International Bureau of WIPO</b> 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland  Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer  Kiwa Mpay  Telephone No.: (41-22) 338.83.38
--	---





PCT

## 国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)  
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 99-F-049PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/00933	国際出願日 (日.月.年) 18.02.00	優先日 (日.月.年) 19.02.99
出願人 (氏名又は名称) 科学技術振興事業団		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

## 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

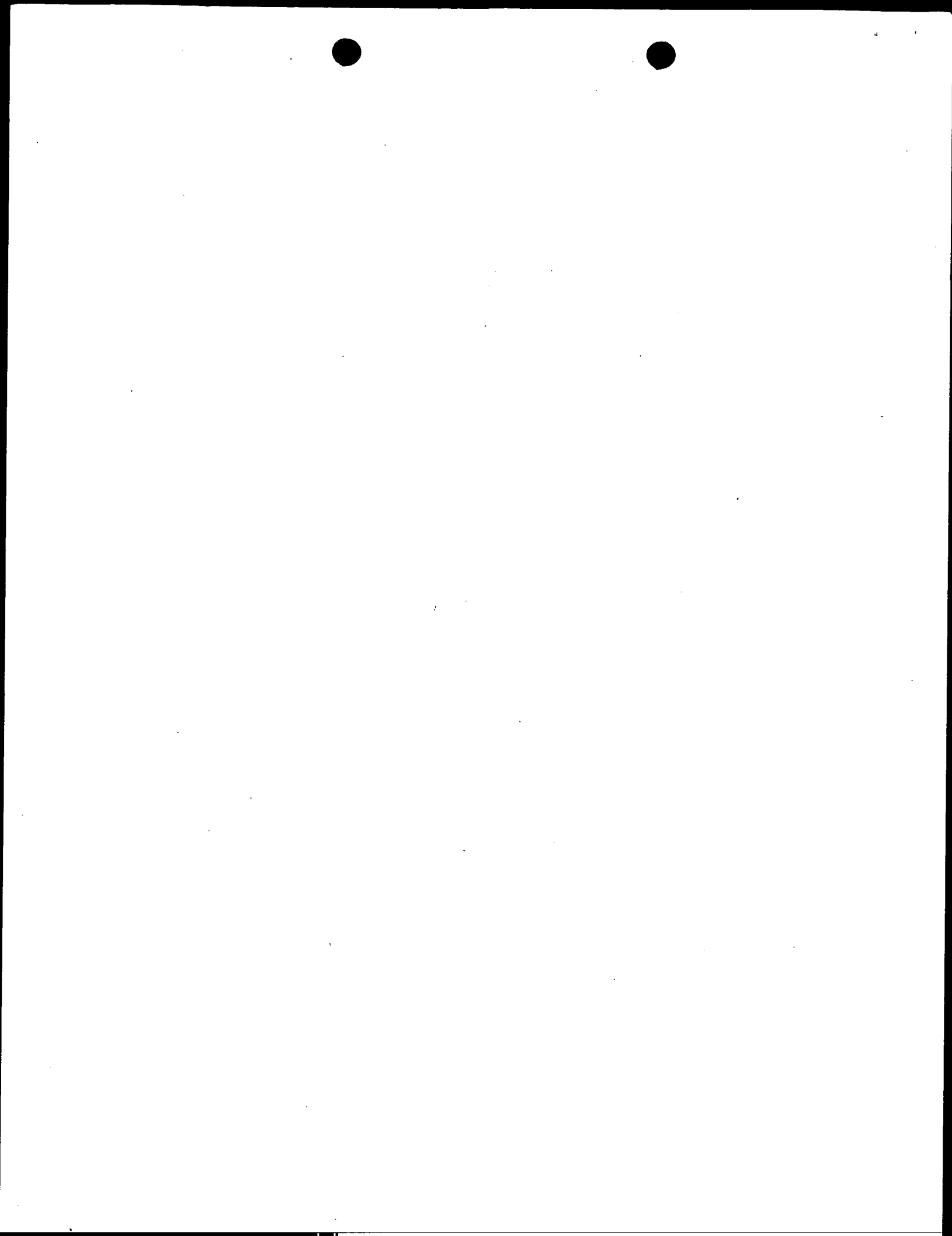
6. 要約書とともに公表される図は、

第 3 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/00933

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F1/58

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C02F1/58、1/28、3/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996
日本国公開実用新案公報	1971-2000
日本国登録実用新案公報	1994-2000
日本国実用新案登録公報	1996-2000

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (DIALOG) : C02F1/58\*phosphate  
\* (polyvinyl\*alcohol+PVA)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP, 11-216479, A, (株式会社生物環境システム工学研究所), 10. 8月. 1999 (10. 08. 99), 段落番号【0005】、【0006】 (ファミリーなし)	1, 3-5, 11
Y	JP, 7-136664, A (西原ネオ工業株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95), 段落番号【0006】、【0015】 (ファミリーなし)	1-5, 8-12
Y	JP, 9-103788, A (タテホ化学工業株式会社) 22. 4月. 1997 (22. 04. 97), 請求項3、4	1-5, 8-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26. 05. 00

国際調査報告の発送日

13.06.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

吉水 純子

4D

9831

電話番号 03-3581-1101 内線 3420

## C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	(ファミリーなし)	
Y	J P, 58-210893, A (三菱工業株式会社) 8. 12 月. 1983 (08. 12. 83), 第2頁右上欄第13行~同頁 右下欄第6行 (ファミリーなし)	2-5, 8-12
Y	J P, 7-108292, A (フジクリーン工業株式会社) 25. 4月. 1995 (25. 04. 95), 請求項1~5 (ファミリーなし)	8, 9
X Y A	J P, 7-39754, A (株式会社荏原製作所) 10. 2月. 1 995 (10. 02. 95), 段落番号【0009】~【001 1】 (ファミリーなし)	1, 3-5, 11 2, 12 6, 7
A	J P. 6-210282, A (荏原インフィルコ株式会社) 2. 8 月. 1994 (02. 08. 94), 請求項1~3、段落番号【0 010】、図1 (ファミリーなし)	1-12

4T  
Translation 5060  
09/9/3736

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 99-F-049PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/00933	International filing date (day/month/year) 18 February 2000 (18.02.00)	Priority date (day/month/year) 19 February 1999 (19.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C02F 1/58		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 7 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of \_\_\_\_\_ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☒ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 01 September 2000 (01.09.00)	Date of completion of this report 27 April 2001 (27.04.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00933

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

### 2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item. These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

### 5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP 00/00933

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	2, 6-10, 12	YES
	Claims	1, 3-5, 11	NO
Inventive step (IS)	Claims	6-9	YES
	Claims	1-5, 10-12	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: JP, 7-39754, A (Ebara Corp.), 10 February 1995 (10.02.95)

Document 2: JP, 7-136664, A (Nishihara Neo Kogyo KK), 30 May 1995 (30.05.95)

Document 3: JP, 9-103788, A (Tateho Chem. Ind. Co., Ltd.), 22 April 1997 (22.04.97)

Document 4: JP, 58-210893, A (Mitsubishi Heavy Ind.), 8 December 1983 (08.12.83)

Document 5: JP, 7-108292, A (Fuji Clean Kogyo), 25 April 1995 (25 April 1995)

Claims 1, 3, 4 and 11

The invention as described in Claims 1, 3, 4 and 11 is not novel over Document 1, cited in the international search report.

Document 1 discloses a phosphoric acid adsorbent comprising an apatite phosphoric acid adsorbing substance immobilized within a three-dimensional network structure in a gelled water-soluble polymer such as poly(vinyl alcohol), polyacrylate or modified starch, and also discloses a method for water treatment using said phosphate ion adsorbent.

The invention as described in Claims 1, 3, 4 and 11



does not involve an inventive step in the light of Documents 2 and 3 cited in the international search report.

The techniques described in Documents 2 and 3 address the same problem of elution of water-treatment agents into water. A person skilled in the art could easily adopt the technique disclosed in Document 3, wherein the dechlorinating agent calcium sulphite is immobilized by coating it with a water-soluble binder such as poly(vinyl alcohol) or sodium polyacrylate, within the invention disclosed in Document 2, wherein a dephosphorizing agent such as lime is immobilized by coating it with a soluble binding material such as a fatty acid ester, in order to solve the problem addressed by the two inventions.

#### Claims 2 and 12

The invention as described in Claims 2 and 12 does not involve an inventive step in the light of Document 1 and Document 4 cited in the international search report.

The techniques disclosed in Documents 1 and 4 belong to the same technical field of removing phosphoric acid from waste water containing phosphoric acid. Therefore, a person skilled in the art could easily adopt the technique disclosed in Document 4, of using a phosphate removing agent supporting magnetite, within the invention disclosed in Document 1.

The invention as described in Claims 2 and 12 does not involve an inventive step in the light of Documents 2-4.

In addition to the point mentioned in relation to Claim 2, a person skilled in the art could easily adopt a technique disclosed in Document 4 within the invention disclosed in Document 2, which also belongs to the same



technical field.

Claim 5

The invention as described in Claim 5 is not novel over Document 1.

See above under Claim 4.

The invention as described in Claim 5 does not involve an inventive step in the light of Documents 1-4

In addition to the point mentioned in relation to Claim 4, a person skilled in the art could easily use gelled poly(vinyl alcohol) disclosed in Document 1 as a water-soluble polymer in the invention disclosed in Document 2.

Claims 6 and 7

None of the documents cited in the international search report discloses using multiple layers of a solid polymer, or a coating film of calcium alginate, for immobilizing calcium by coating with a solid polymer, and this could not be easily conceived by a person skilled in the art.

Claims 8 and 9

None of the documents cited in the international search report discloses mechanical or electromagnetic shaking of a solid polymer coating and immobilizing calcium, in order to control calcium phosphate surface adhesion and calcium dispersion, and this could not be easily conceived by a person skilled in the art.

Claim 10

The invention as disclosed in Claim 10 does not involve an inventive step in the light of Documents 1-4

In addition to the points mentioned above in



**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

PCT/JP 00/00933

relation to Claims 1-5, Document 2 discloses use of a liquid/solid separation device to remove of salt products which are not readily soluble.





# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP00/00933

## VI. Certain documents cited

### 1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
JP,11-216479,A	10 August 1999 (10.08.1999)	02 February 1998 (02.02.1998)	

### 2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

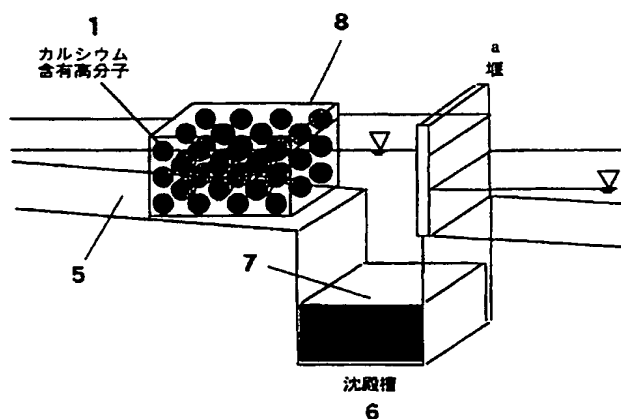
Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)



<b>(51) 国際特許分類7</b> <b>C02F 1/58</b>	<b>A1</b>	<b>(11) 国際公開番号</b> <b>WO00/48947</b>  <b>(43) 国際公開日</b> 2000年8月24日(24.08.00)
<b>(21) 国際出願番号</b> PCT/JP00/00933  <b>(22) 国際出願日</b> 2000年2月18日(18.02.00)  <b>(30) 優先権データ</b> 特願平11/41970      1999年2月19日(19.02.99)      JP  <b>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)</b> 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP] 〒332-0012 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 Saitama, (JP) <b>(72) 発明者 ; および</b> <b>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ)</b> 前川孝昭(MAEKAWA, Takaaki)[JP/JP] 〒305-0006 茨城県つくば市天王台1-1-1 Ibaraki, (JP) 藤田和男(FUJITA, Kazuo)[JP/JP] 〒305-0028 茨城県つくば市妻木1828 宮本アパート2号室 Ibaraki, (JP) <b>(74) 代理人</b> 弁理士 西澤利夫(NISHIZAWA, Toshio) 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階 Tokyo, (JP)		<b>(81) 指定国</b> CN, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)  <b>添付公開書類</b> 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前の公開 ; 補正書受領の際には再公開される。

**(54) Title: METHOD OF REMOVING PHOSPHORIC ACID CONTAINED IN WASTEWATER**

**(54) 発明の名称**    廃水中に含まれるリン酸の除去方法



1...CALCIUM-CONTAINING POLYMER  
 6...SEDIMENTATION TANK  
 a...DAM PLATE

**(57) Abstract**

A method of removing phosphoric acid contained in wastewater which comprises comprehensively immobilizing calcium or a compound thereof with a solid polymer optionally together with magnetite and contacting the calcium-containing polymer with the wastewater to react the phosphoric acid contained in the wastewater with the calcium and thereby yield calcium apatite.

(57)要約

カルシウムまたはその化合物、もしくはカルシウムまたはその化合物とマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸とカルシウムとの反応によりカルシウムアパタイトを生成させて排水中のリン酸を除去する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SN	セネガル
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BB	バルバドス	GDE	グレナダ	MA	モロッコ	TD	チャード
BE	ベルギー	GE	グルジア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BR	ブラジル	GR	ギリシャ、ピサオ			TT	トリニダード・トバゴ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア、ビサオ	ML	マリ	TZ	タンザニア
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	VN	ヴェトナム
CM	カムeroon	IN	インド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノールウェー	ZW	ジンバブエ
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド		
CY	キプロス	KE	ケニア	PL	ポーランド		
CZ	チェコ	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク	KR	韓国				

## 明 細 書

### 廃 水 中 に 含 ま れ る リ ン 酸 の 除 去 方 法

#### 技 術 分 野

この出願の発明は、一般生活廃水、産業廃水等からリン酸を除去する方法に関するものである。さらに、詳しくは、この出願の発明は、生活廃水をはじめ、食品工業、農業生産現場等で排出される各種廃水からのリン酸除去に関するものである。

#### 背 景 技 術

生活廃水のリン酸濃度は  $2 \sim 3 \text{ mg/L}$  程度であるが、この生活廃水中のリン酸を除去することは、食品工業、農業生産現場等の廃水からリン酸を除去することの必要性とともに、河川・湖沼の富栄養化防止において重要な課題となっている。

このような課題に対し、これまでもリン酸の除去についての検討が進められてきている。そして、カルシウムを過剰に含む溶液中にリン酸を反応させリン酸の除去を行う方法が提案されている。しかしながら、この従来の方法はリン酸を含有する廃液にポンプ等でカルシウム溶液を添加するものであることから、生活排水路では容易にカルシウムを添加できないという問題があった。

## 発明の開示

そこで、この出願の発明者は、上記のと通りの従来技術の課題を解決し、カルシウムの廃水への添加を容易にするために、カルシウムを包括した担体によりカルシウムを徐々に放散させ排水路中の廃水に添加する方法を創案した。

すなわち、この出願の発明は、第1には、カルシウムもしくはその化合物を高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸とカルシウムとの反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

また、この出願の発明は、第2には、カルシウムもしくはその化合物およびマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸とカルシウムとの反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法を提供する。

第3には、この出願の発明は、前記方法について、カルシウム化合物は、水溶化カルシウム、カルシウム無機酸塩、およびカルシウム有機カルボン酸塩のうちの少なくとも1種である方法を、第4には、高分子固体は、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの部分エステル化物、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の部分エステル化物、でんぷん、でんぷんの部分アセチル化物、多糖類、および多糖類の部分エステル化物のうちの少なくとも1種である方法を、第5には、高分子固体は、ゲル化されたポリビニルアルコールまたはその部分エステル化物である方法を、第6には、高分子固体は、多層化された構造を有して

いる方法を、第 7 には、高分子固体には、アルギン酸カルシウムの被覆層が形成されている方法を提供する。

そして、この出願の発明は、第 8 には、カルシウムもしくはその化合物含有高分子固体を機械的に揺動させてリン酸カルシウムの表面付着とカルシウム拡散を制御する方法を、第 9 には、カルシウムもしくはその化合物およびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてリン酸カルシウムの表面付着とカルシウム拡散を制御する方法を、第 10 には、流水中で生成したカルシウムアタパイトを回収する方法を提供する。

さらにこの出願の発明は、第 11 には、高分子固体にカルシウムもしくはその化合物が支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体を、第 12 には、高分子固体にマグネタイトが含まれている包括固定担体を提供する。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は機械的揺動の方式を例示した断面図である。

第 2 図は電磁石を用いての揺動の方式を例示した断面図である。

第 3 図は沈殿槽を設けた処理システムを例示した構成概要図である。

第 4 図は種晶が存在しない場合の処理結果例を示した図である。

第 5 図は種晶が存在する場合の処理結果例を示した図である。

尚、図中の符号は次のものを示している。

- 1 固定化担体
- 2 網
- 3 処理槽
- 4 磁石
- 5 排水路
- 6 沈殿槽
- 7 カルシウムアパタイト結晶
- 8 籠

#### 発明を実施するための最良の形態

この出願の発明は、上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

この出願の発明においては、廃水中のリン酸を除去するために、高分子固体にカルシウムが支持されている包括固定担体を用いる。この場合の高分子固体は、より好ましくはマグネタイトを含有することができ、かつ、カルシウムの支持性に良好なものであれば各種のものであってよく、たとえば水酸基やカルボキシル基等のアニオン性基を持つ高分子やその他各種のものが使用される。たとえば、より適当なものとしてポリビニルアルコール（PVA）、その部分エステル化（アセチル化等の）体、ポリアクリル酸、その部分エステル化（メチルエステル等の）体、でんぷん粉、その部分アセチル化体、その他多糖類等の各種のものであってよい。

カルシウムは、カルシウムとして、あるいは水酸化カル



シウムや炭酸カルシウム、塩化カルシウム、有機カルボン酸カルシウム等のカルシウム化合物として高分子固体に担持させてよい。

この出願の発明における高分子固体への担持については、その構造として多層化されていてもよい。たとえば、アセチル化したでんぷんに水酸化カルシウムや炭酸カルシウムを練込み、これを球状やペレット状に成形し、次いでポリビニルアルコール（PVA）の水溶液により成形体の表面にPVA皮膜を形成したものとすることができる。また、でんぷんを用いることなしにPVAのみとしてもよい。

そして、水を含むPVAは、冷凍と解凍との繰り返しによって、固体構造が強固となってゲル化することから、冷凍と解凍の繰り返し処理が有効でもある。

この場合の冷凍は、 $-30^{\circ}\text{C}$ ～ $-15^{\circ}\text{C}$ の範囲で、20～60時間の処理として行うのが好ましい。

また、前記のPVAの水溶液のPVA濃度は5～20重量%とし、PVAの平均分子量は1000～4000、さらには1500～2500とするのが好ましい。また、ゲル化度は80%以上が好ましい。

高分子固体の大きさとしては、たとえば最大外径が3～20mmとするのが適当である。

また、この出願の発明においては、アルギン酸イオンがカルシウムイオンと結合して高分子を形成する性質を利用して、たとえば前記のような高分子固体の表面にアルギン酸を塗布し、次いで塩化カルシウム等の溶液で処理してア

ルギン酸カルシウムの被覆を形成してもよい。

この場合のアルギン酸の濃度は0.2～1.0重量%とするのが適当である。

もちろん、アルギン酸カルシウムの被覆の上に、さらに前記のようにしてPVA被膜を形成し、冷凍と解凍との繰り返しによってそのゲル化を図ってもよい。

必ずしも必要ではないが、マグネタイトは、前記高分子を磁性を帯びたものとし、廃水処理槽、あるいは廃水処理域の外部に配置した磁場形成手段（たとえば電磁石や永久磁石）により発生させた磁界により前記担体を移置可変、あるいは揺動可能とするために前記高分子に含有される。これらのマグネタイトは、磁場が存在しない場合には相互に密着することのない超常磁性体の粉末等であってよい。たとえば鉄等の金属の酸化物の粉末等である。

この発明の方法とそのための固定化担体については、支持したカルシウムが固定化担体の表面において、もしくは液中に放散された状態で廃水中のリン酸と反応してリン酸カルシウム、すなわちカルシウムアパタイトを生成し、このものが結晶として分離回収されるようにすることが一つの態様として示される。

担体表面にリン酸カルシウム結晶が付着したままの状態ではカルシウムの拡散が阻害される可能性があるため、たとえば、第1図のように、固定化担体（1）を孔径の大きい網（2）などで包み込み、これを処理槽（3）中において、機械的に揺動させることにより、担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。また高分子固体の担体（1）に

マグネタイトを含有させ、第2図のように、周囲の電磁石(4)により磁場を変化させて揺動させることで、同様に担体表面への結晶の付着を防ぐことができる。

カルシウムの放散槽度を制御するとの観点からも、これらの方法により担体を揺動させることで、この放散速度を制御することが可能となる。

得られたカルシウムアパタイト結晶は肥料等として再利用できるが、これを排水路から流出しないように、より簡単な手法で回収することが望ましい。このための手段は各種のものが考慮される。たとえば第3図のように、排水路(5)終端部に沈殿槽(6)を設け、定期的に回収することにより、カルシウムアパタイト結晶(7)を容易に廃水から分離・回収することが可能となる。カルシウムの固定化担体からの放散ないし拡散は、固定化担体の高分子としてのPVA等の濃度、やカルシウム濃度、固定化担体の厚み、揺動速度等によって制御することができる。担体表面で反応が起こった場合のカルシウム拡散への阻害の防止は欠かせない。強制揺動により担体内部のカルシウムを拡散させ、沈殿槽へ反応性生物であるカルシウムアパタイトを集積し、これを定期的に回収することにより、定期的な収集操作によるリン酸カルシウムの肥料としての再利用が可能となる。ここで、カルシウム含有高分子担体はたとえば定期的に交換することになる。

なお、第3図の例では、排水路(5)の廃水が流れているところに揺動をさせやすい籠(8)等にカルシウム含有高分子担体(1)を入れて浸漬させ、この後段に沈殿槽を

設け、籠（８）等を機械的もしくは電氣的に揺動できるようにしているが、このような例に限られることはない。適切な処理条件の設定とともに、固定化担体は固定床としてもよいし、流動床としてもよい。

そこで次に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

## 実施例

### 実施例 1

#### カルシウムを含む固定化担体の製造方法

< A > カルシウムの担持については、アセチル化したデンプン 1 に対して水酸化カルシウムまたは生石灰 1（重量比）を混練りし、5 ～ 10 mm の球状またはペレット状に押出し成型機により製作し、これを 10 ～ 15 重量 % の PVA 水溶液中に落とし、薄い皮膜をかける。

PVA の平均分子量は約 2000、けん化度 95 % 以上が適当である。10 ～ 15 重量 % の PVA 水溶液を作成し、これを用いる。水を含む PVA 分子は冷凍と解凍を繰り返すと、高分子の固体構造中から水分子を放出してゲル化し、その構造が強固になる性質を持っているため、この性質を利用する。具体的には -20℃ 程度の低温で 24 ～ 48 時間凍結し、これを 2 ～ 3 回繰り返すことによって PVA のポリマー化を進め、物理的強度を高める。この操作で得られるアセチル化デンプンのアセチル化置換度と PVA ポリマーの多孔性ゲルの大きさが、カルシウムイオンの放出速度を制御する。

< B > また、アルギン酸イオンはカルシウムイオンと結びついて高分子を形成し不溶化する性質があるため、この性質を高分子固体の表面の被覆に用いることができる。具体的には、たとえば、上述の高分子固体をアルギン酸 0.5 ~ 5 重量 % 水溶液に落とし、または高分子固体の表面にアルギン酸 0.5 ~ 5 重量 % 水溶液を吹きかけ、これを塩化カルシウム飽和溶液に落とす。これにより生成されたアルギン酸カルシウムは水に不溶となり、この上に上述の 10 ~ 15 重量 % の PVA 水溶液によって被覆を作り、-20℃程度の低温で凍結を 2 ~ 3 回繰り返してゲル化する。

< C > マグネタイトを使用する場合は、1.5 ~ 3.0 g のマグネタイトを凍結等によりポリマー化する前の PVA 水溶液の 50 ~ 100 mL にあらかじめ混合し、これを使用することが望ましい。

## 実施例 2

実施例 1 < A > のようにカルシウムを担持させて包括固定化担体とした。このものを用いて、初期リン酸濃度が 3 mg / L の液を処理した。

第 4 図は、種晶としての塩化カルシウムを加えない場合、第 5 図は、この種晶を加えた場合の、処理時間とリン酸濃度の変化との関係を示したものである。

この結果、リン酸濃度を 0.1 ~ 1 mg / L 程度とすることができることが確認された。これによって、通常、生活排水路ではリン酸濃度は数 mg / L 程度なので、80 % ~ 90 % 程度の除去率が期待できる。なおリン酸濃度が数

mg / L よりも高濃度の場合でも最終濃度は 0.5 mg / L 程度となると考えられる。

この出願の発明により、廃水中のリン酸を排水路中で選択的に除去する晶析操作において、(1) カルシウムを高分子に包括固定することにより、カルシウム添加を容易に行うことができる、(2) マグネタイト含有高分子を電氣的または機械的に揺動させることにより、カルシウムの表面付着と拡散の制御を行える、(3) 排水路終端部に設けた沈殿槽のカルシウムアパタイト結晶を定期的に回収することにより、廃水から分離・回収することが可能となり、リン酸カルシウムの肥料としての再利用が容易となる、という優れた効果が得られる。

## 請求の範囲

1. カルシウムもしくはその化合物を高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸とカルシウムとの反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。
2. カルシウムもしくはその化合物およびマグネタイトを高分子固体に包括固定し、廃水と接触させて廃水中のリン酸とカルシウムとの反応によりカルシウムアパタイトを生成させることを特徴とする廃水中に含まれるリン酸の除去方法。
3. カルシウム化合物は、水酸化カルシウム、カルシウム無機酸塩、およびカルシウム有機カルボン酸塩のうちの少なくとも1種である請求項1または2の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。
4. 高分子固体は、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコールの部分エステル化物、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸の部分エステル化物、でんぷん、でんぷんの部分アセチル化物、多糖類、および多糖類の部分エステル化物のうちの少なくとも1種である請求項1ないし3のいずれかの廃水中に含まれるリン酸の除去方法。
5. 高分子固体は、ゲル化されたポリビニルアルコールまたはその部分エステル化物である請求項4の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。
6. 高分子固体は、多層化された構造を有している請求項1ないし5のいずれかの廃水中に含まれるリン酸の除去

方法。

7. 高分子固体には、アルギン酸カルシウムの被覆層が形成されている請求項6の廃水中に含まれるリン酸の除去方法。

8. カルシウムもしくはその化合物含有高分子固体を機械的に揺動させてリン酸カルシウムの表面付着とカルシウム拡散を制御する請求項1ないし7のいずれかの方法。

9. カルシウムもしくはその化合物およびマグネタイト含有高分子固体を機械的または電磁氣的に揺動させてリン酸カルシウムの表面付着とカルシウム拡散を制御する請求項2ないし7のいずれかの方法。

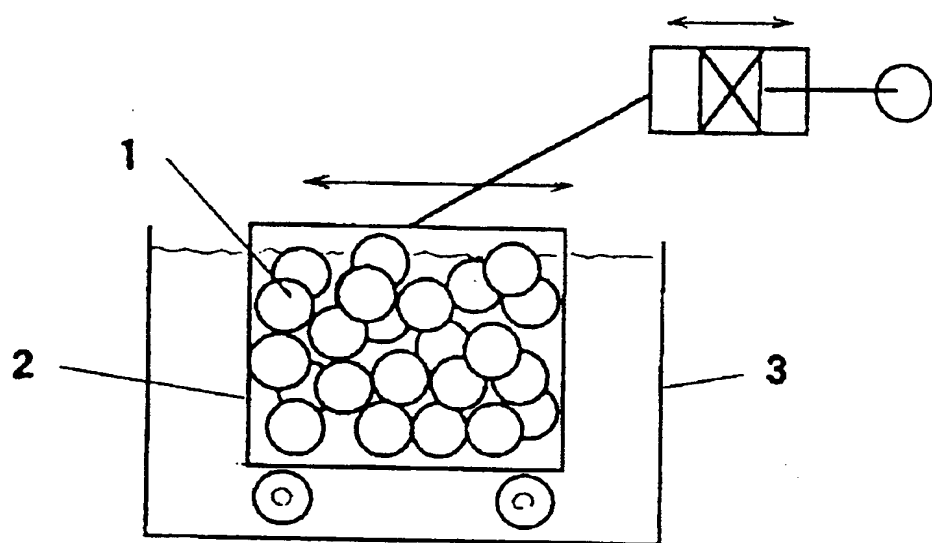
10. 流水中で生成したカルシウムアパタイトを回収する請求項1ないし9のいずれかの方法。

11. 高分子固体にカルシウムもしくはその化合物が支持されていることを特徴とする廃水中のリン酸除去用の包括固定担体。

12. 高分子固体にマグネタイトが含まれている請求項11の担体。

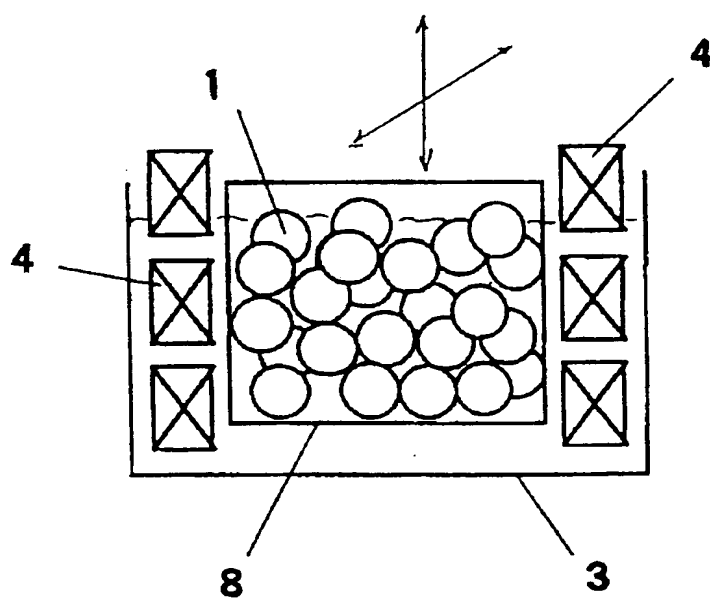


第 1 図



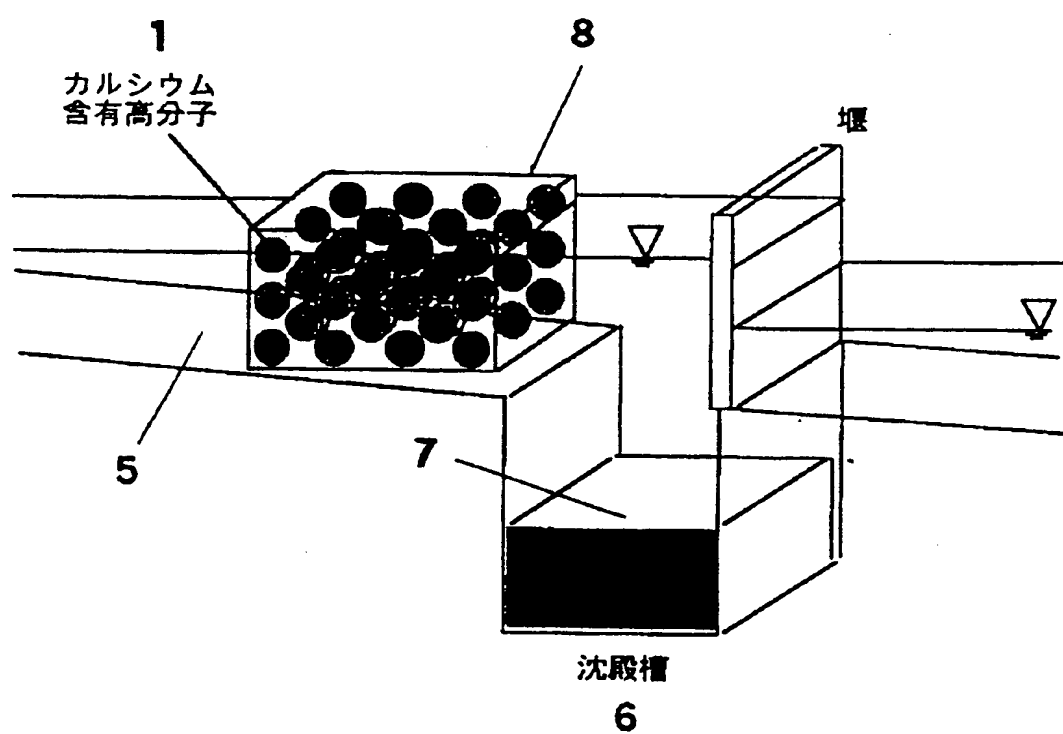


第 2 図



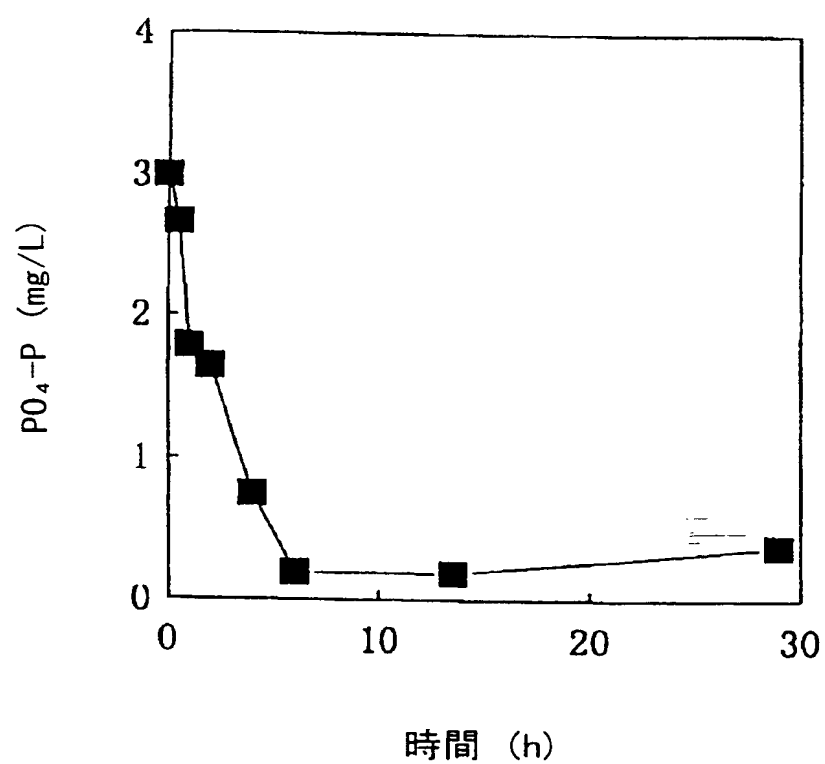


第 3 図





第 4 図







第 5 図

